УДК 541.138

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Ю.А. Карбаинов, Е.С. Пучковская, С.Н. Карбаинова, Г.Б. Слепченко

Томский политехнический университет
E-mail: microlab@tpu.ru

Для исследования процесса адсорбции поверхностно-активных органических веществ на твердых и жидких электродах предложен вольтамперометрический способ. Решена краевая задача для случая, когда адсорбированное соединение является электрохимически активным. Рассмотрены способы оценки различных параметров процесса адсорбции.

Реакции разряда-ионизации органических соединений, независимо от природы индикаторного электрода, довольно часто сопровождается поверхностными химическими стадиями, связанными с адсорбцией этих соединений. При этом или образовавшееся адсорбированное соединение является электрохимически активным, или электрохимическая реакция протекает на свободной, не занятой поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ), части поверхности электрода. К сожалению, эффективных методов исследования адсорбционных процессов с участием ПАОВ на жидких и твердых электродах известно не так уж много [1, 2]. И каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками. Поэтому разработка новых методов исследования процессов адсорбции ПАОВ как на твердых, так и на жидких электродах продолжается. В [3] рассмотрена возможность использования для этих целей переменнотоковой вольтамперометрии с синусоидальной формой поляризующего напряжения с амплитудой около 10 мВ. С целью вычисления заряда поверхности электрода, потенциала нулевого заряда и поверхностного натяжения на границе металл-раствор используется метод обратного интегрирования емкостных токов. Метод достаточно экспрессный, надежный и информативный. К сожалению, наиболее воспроизводимые результаты здесь получены на ртутно-пленочных электродах. Целью данной работы является разработка нового вольтамперометрического способа исследования процесса адсорбции ПАОВ.

Рассмотрим следующую схему электродного процесса:

$$A_i \xrightarrow{дифф.} A_i^{\,S} \xrightarrow[\Gamma_\tau]{k_R} B,$$

где k_R – константа скорости электрохимической реакции, см^3/моль·с; Γ_τ – равновесная концентрация адсорбируемого вещества, моль/см^2.

$$\frac{\partial C_{A,i}(x,t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_{A,i}(x,t)}{\partial x^2}, \;\; 0 \le x \le \infty. \qquad (1)$$

При t=0, $C_{A,i}(x,0)=C^0_{A,i}$; t>0, $x\to\infty$, $C_{A,i}(\infty,t)\to C^0_{A,i}$.

$$D_A \frac{\partial C_{A,i}(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=l} = k^* C^S_{A,i}\Gamma_\tau, \qquad (2)$$

где x – расстояние от центра плоского электрода до его поверхности, см; $C^0_{A,i}$ – заданная концентрация адсорбируемого вещества, моль/см^3; $C^S_{A,i}$ – концентрация соединения к моменту времени t, моль/см^3; t – время электролиза, с; D_A – коэффициент диффузии, см^2/с; k^* – коэффициент пропорциональности между потоком диффузии и равновесной концентрацией адсорбированного вещества.

Краевое условие (1) означает, что величина диффузионного потока при заданном значении потенциала и заданной концентрации адсорбируемого вещества, $C^S_{A,i}$, есть величина постоянная, но зависящая от равновесной концентрации адсорбируемого вещества. Это же краевое условие, кроме того, означает, что адсорбированное на поверхности электрода вещество является более электрохимически активным, чем A_i.

Учитывая (2), выражение для предельного тока на электроде можно записать в виде:

$$i = zFsD_A \frac{\partial C_{A,i}(x,t)}{\partial x}|_{x=l} = zFsk^*\Gamma_\tau, \quad (3)$$

где i – предельный ток, А; z – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; F – постоянная Фарадея, Кл/моль; s – площадь поверхности электрода, см^2.

Согласно (3), величину Γ_τ предлагается оценивать из площади под вольтамперной кривой $i=f(E_i)$, полученной методами катодной вольтамперометрии с накоплением или анодной инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Единственное условие, которое при этом должно быть выполненным, это краевое условие (2). Итак, если концентрация Γ_τ определяет в рассматриваемом случае величину предельного тока в катодной вольтамперометрии с накоплением или в ИВА, тогда, по-видимому, справедливым является выражение:

$$\Gamma_\tau = \frac{it}{zFs}, \quad (4)$$

где $it=q_{i,t}$, Кл, площадь под катодной или анодной кривой $i=f(E_i)$ за время концентрирования.

Способы оценки других параметров процесса адсорбции при известном значении Γ_τ описаны в литературе [4].

Так, если адсорбция подчиняется изотерме Ленгмюра, т.е.:

$$\Gamma_{\tau,i} = \frac{kC^0_{A,i}}{1+kC^0_{A,i}},$$

то согласно (3) сначала оценивается зависимость $\Gamma_{\tau,i}=f(C^0_{A,i})$. Затем строят график в координатах $C^0_{A,i}/\Gamma_{\tau,i}=f(C^0_{A,i})$, обрабатывая который, из ур. (5) находят другие параметры адсорбции [5]:

$$\frac{C^0_{A,i}}{\Gamma_i} = \frac{C^0_{A,i}}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{k\Gamma_\infty}, \quad (5)$$

$$\frac{C^0_{A,i}}{\Gamma_i} = b + aC^0_{A,i},$$

$$b = \frac{1}{k\Gamma_\infty}, \quad (6)$$

$$a = \frac{1}{\Gamma_\infty}, \quad (7)$$

где Γ_∞ – равновесная концентрация ПАОВ на поверхности электрода при предельном заполнении этой поверхности, моль/см^2.

Из ур. (5–7) находят значение Γ_∞ и константу адсорбционного равновесия k.

По ур. (1), зная величину k и подставляя ее в ур. (6),

$$k = \frac{1}{55,5}\exp\left[-\frac{\Delta\overline{G}_A}{RT}\right], \quad (6)$$

находят изменение свободной энергии процесса адсорбции, $\Delta\overline{G}_A$, кДж/моль.

Если обозначить число молекул, покрывающих 1 см^2 поверхности в насыщенном слое, через N_0, то, зная Γ_∞, можно вычислить площадь q, приходящуюся на одну молекулу [1]:

$$N_0 = \Gamma_\infty N,$$

$$q = \frac{1}{\Gamma_\infty N}.$$

В рабочих условиях катодной или анодной вольтамперометрии с накоплением имеют обычно дело с низкими концентрациями ПАОВ, $C^0_{A,i} \leq 10^{-5}$ моль/л. При таких значениях концентрации ПАОВ маловероятно, чтобы адсорбция описывалась уравнениями адсорбции Фрумкина, Хилла де Бура или Парсонса [2], учитывающими взаимодействие между адсорбированными частицами.

Тем не менее, для предварительной оценки этого обстоятельства можно использовать способ, предложенный в [2].

Используя уравнение Гиббса, можно записать

$$\frac{\partial\sigma}{\partial C_{A,i}} = -\frac{\Gamma_{\tau,i}}{C_{A,i}}RT. \quad (7)$$

Из ур. (7) следует, что:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma}\partial\sigma = -RT\Gamma_{\tau,i}\int_0^{C^0_{A,i}}\frac{\partial C_{A,i}}{C_{A,i}},$$

$$\Delta\sigma_i = -RT\Gamma_\tau \ln C^0_{A,i}, \quad \text{при} \quad E_i = \text{const}, \quad (8)$$

где $\Delta\sigma_i$ – изменение поверхностного натяжения, Дж/см^2.

На основе ур. (8) оценивают зависимость изменения величины поверхностного натяжения от потенциала электролиза $\Delta\sigma_i=f(E_i)$. Обрабатывая представленные зависимости и анализируя полученные данные, можно сделать вывод о типе адсорбции органического соединения в заданных условиях.

Отметим, что рассмотренный нами способ исследования процесса адсорбции является достаточно универсальным. Он применим как в режимах обратимого, так и необратимого электродных процессов на жидких (ртутных) и твердых электродах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. – М.: Наука, 1968. – 333 с.
2. Майрановский С.Г., Филонова-Краснова А.Д. Полярографические кинетические токи, ограниченные скоростью взаимодействия σ-бромзамещенных карбоновых кислот со ртутью электрода // Известия АН СССР. Сер. Химическая. – 1967. – № 8. – С. 1673–1679.
3. Карбаинов Ю.А., Карбаинова С.Н., Мамаева В.А., Бирюков М.С., Ивановская Е.А., Боблева Ю.В. Адсорбция гумата натрия, корданума и верапамила на ртутно-пленочном электроде // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – № 12. – С. 1498–1500.
4. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. – М.: Мир, 1977. – 470 с.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1974. – 350 с.